

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 759 410 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
26.02.1997 Patentblatt 1997/09

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C01B 33/18**, C09D 7/12,  
C08K 3/36, H01L 23/29

(21) Anmeldenummer: 96111903.9

(22) Anmeldetag: 24.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT**

(30) Priorität: 18.08.1995 DE 19530339

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:  
• Mangold, Helmut, Dr.  
63517 Rodenbach (DE)  
• Kerner, Dieter, Dr.  
Midland Park, New Jersey 07432 (US)  
• Kleinschmit, Peter, Prof.  
63457 Hanau (DE)

(54) **Pyrogene Kieselsäure, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

(57) Pyrogen hergestellte Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von weniger als 90 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt weniger als 60 m<sup>2</sup>/g, und einer DBP-Absorption von weniger als 60 Gew.-% (≈ 57,30 ml Dibutylphthalat / 100 g) wird hergestellt, indem man Silikonhalogenide und/oder Organosilikonhalogenide verdampft, die Dämpfe mit einem Traggas vermischt, das Gemisch auf Temperaturen deutlich oberhalb des Siedepunktes der Silikonhalogenverbindung erhitzt, mit Wasserstoff vermischt und auf bekanntem Wege in einem Brenner verbrennt.

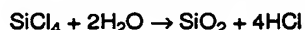
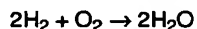
EP 0 759 410 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine pyrogene Kieselsäure, das Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Unter der Bezeichnung pyrogene Kieselsäuren (englisch: fumed silica, pyrogenic silica) werden alle hochdispersen Kieselsäuren, die in der Gasphase bei hohen Temperaturen durch Koagulation von monomerer Kieselsäure erhalten werden, zusammengefaßt. Für die technische Herstellung der pyrogenen Kieselsäuren gibt es zwei Verfahren, die Hochtemperaturhydrolyse und das Lichtbogenverfahren.

Bei dem Prozeß der Hochtemperaturhydrolyse wird ein homogenes Gemisch aus dampfförmigem Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff, Sauerstoff und einem Inertgas mit einem Brenner in einem gekühlten Verbrennungsraum verbrannt. Dabei laufen die folgenden Reaktionen nebeneinander ab:



Durch die Homogenität des Gasgemisches sind die Reaktionsbedingungen und damit die Entstehungs- und Wachstumsbedingungen für jedes  $\text{SiO}_2$ -Teilchen weitgehend gleich, so daß sich sehr einheitliche und gleichmäßige Teilchen bilden können (Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 2, Anorganische Technologie II, 4. Auflage, Seite 77 (1983)). Als Sauerstoffquelle wird bei dem bekannten Verfahren Luft verwendet. Die nach dem bekannten Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren weisen spezifische Oberflächen zwischen 90 und 600  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

Die Herstellung von pyrogenen Kieselsäuren mit niedrigerer Oberfläche kann eine Verfahrensänderung in der Weise erfordern, daß der Sauerstoffgehalt der zur Reaktion eingesetzten Luft durch Zusatz von Sauerstoff erhöht werden muß. Hierdurch wird der Anteil an Ballastgas, wie zum Beispiel der Stickstoff der Luft, in den Verbrennungsgasen abgesenkt.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß für die Versorgung mit zusätzlichem Sauerstoff zusätzliche Gasversorgungseinrichtungen, die besonderen Sicherheitsbestimmungen unterliegen, installiert werden müssen.

Dieses Verfahren hat weiterhin den Nachteil, daß niedrigoberflächige Kieselsäuren, die zusätzlich eine abgesenkte DBP-Zahl aufweisen, nicht hergestellt werden können.

Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, eine niedrigoberflächige pyrogene Kieselsäure mit abgesenkter DBP-Zahl herzustellen, wobei man keinen zusätzlichen Sauerstoff einsetzen muß.

Gegenstand der Erfindung ist eine pyrogene Kieselsäure, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine spezifische Oberfläche von weniger als 90  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt weniger als 60  $\text{m}^2/\text{g}$ , und eine DBP-Absorption von weniger als 60 Gew.-% ( $\Delta$  57,30 ml Dibutylphthalat / 100 g) aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der pyrogenen Kieselsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Silikonhalogenide und/oder Organosilikonhalogenide verdampft, die Dämpfe mit einem Traggas vermischt, das Gemisch auf Temperaturen deutlich oberhalb des Siedepunktes der Silikonhalogenverbindung, jedoch unter der Zündtemperatur des Gemisches, vorzugsweise zwischen 200 und 400 °C, bei der Verwendung von  $\text{SiCl}_4$  erhitzt, das so erhitzte Gemisch mit Wasserstoff mischt, die Gase in einer Flamme miteinander zur Reaktion bringt, anschließend die heißen Abgase und den entstandenen Feststoff abkühlt, die Abgase von dem Feststoff abtrennt und gegebenenfalls an dem Feststoff haftende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Gemisch aus Luft und Silikonhalogenid nahe an die Endtemperatur von 450 °C vorgeheizt werden. Gleichzeitig kann man den Wasserstoff erst kurz vor dem Verlassen der Brennerdüse dem heißen Gemisch aus Luft und Silikonhalogenid zusetzen.

Als Brennervorrichtung kann ein Brenner, wie er in dem Dokument DE-A 974 793 beschrieben wird, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß pyrogene Kieselsäuren, die neben der niedrigen Oberfläche auch niedrige DBP-Zahlen aufweisen, zugänglich sind.

Die erfindungsgemäße pyrogene Kieselsäure kann als Füllstoff in Silikonkautschuk und Kunststoffen, zur Einstellung der Rheologie von Farben und Lacken, als Träger für Katalysatoren, als hochreiner Rohstoff zur Herstellung von Quarz, als Material für electronic packaging, als Grundstoff zur Herstellung hochgefüllter feststoffhaltiger Dispersionen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen pyrogenen Kieselsäuren weisen die folgenden Vorteile auf:

Aufgrund der niedrigen BET-Oberfläche und der niedrigen DBP-Zahl können mit der erfindungsgemäßen pyrogenen Kieselsäure hochgefüllte Dispersionen in Wasser mit einem Feststoffgehalt von über 30 Gew.-% hergestellt werden. Diese Dispersionen können beispielsweise für CMP (chemical-mechanical-polishing) und beim Polieren von Siliciumscheiben in der Elektronikindustrie Anwendung finden.

## Beispiele

## Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

3 l/h (= 4,449 kg/h)  $\text{SiCl}_4$  werden verdampft und mit 7  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft sowie mit 2,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff in die Mischkammer eines Brenners bekannter Bauart überführt. Das Gasgemisch strömt mit einer Geschwindigkeit von ca. 28 m/sec (unter Betriebsbedingungen) aus der Düsenöffnung des Brenners (Brennermund) und brennt in die Reaktionskammer. In diese Reaktionskammer werden 10  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sekundärluft (Raumtemperatur) zugegeben. Am Brennermund wird die Temperatur des Gasgemisches ( $\text{SiCl}_4$ -Luft-Wasserstoff) gemessen; sie beträgt 85 °C. In die den Brennermund umgebende Ringdüse werden 0,3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff (Raumtemperatur) eingespeist. Danach werden die entstandene Kieselsäure und das Abgas in einem Kühlsystem auf ca. 100 bis 130 °C abgekühlt, und in einem Filter voneinander getrennt. Durch Behandlung mit befeuchteter Luft bei erhöhten Temperaturen werden noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt. Die spezifische Oberfläche der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure beträgt 110  $\text{m}^2/\text{g}$ . Weitere analytische Daten sind in Tabelle 1 und weitere Daten zum Verfahren in Tabelle 2 angegeben.

## Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben. Es werden jedoch 8,0  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft und 2,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff eingesetzt. Das Luft- $\text{SiCl}_4$ -Gemisch wird durch einen auf 450 °C aufgeheizten Wärmetauscher geführt und dabei erwärmt. Der in die Mischkammer des Brenners eingeleitete Wasserstoff weist Raumtemperatur auf. Nach der Zumischung von Wasserstoff in die Mischkammer des Brenners wird eine Temperatur von 327 °C des  $\text{SiCl}_4$ -Luft-Wasserstoff-Gasgemisches am Brennermund gemessen. Das Gasgemisch strömt mit einer Geschwindigkeit von ca. 38 m/sec (unter Betriebsbedingungen) aus der Düsenöffnung des Brenners und brennt in die Reaktionskammer. In diese Reaktionskammer werden 10  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sekundärluft, die zuvor auf ca. 150 °C erhitzt wurde, zugegeben. In die den Brennermund umgebende Ringdüse werden 1,00  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff (Raumtemperatur) eingespeist. Nach der Entsäuerung mittels befeuchteter Luft beträgt die spezifische Oberfläche der Kieselsäure 48  $\text{m}^2/\text{g}$ . Weitere analytische Daten sind in Tabelle 1 und weitere Daten zum Verfahren in Tabelle 2 angegeben.

Bei den in den Beispielen genannten Temperaturen werden keine Ansätze in den gasführenden Leitungen und im Inneren des Brenners beobachtet.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2
BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	110	48
pH [4%-Dispersion] DIN/ISO 787/IX	4.32	4.44
Schüttgewicht [g/l]	18	68
Stampfgewicht [g/l]	22	92
DBP-Absorption [Gew.-%]	253	45

Tabelle 2

Tabelle der experimentellen Bedingungen und daraus errechneter Flammenparameter bei der Herstellung von pyrogenen niedrigoberflächiger Kieselsäure gemäß den Beispielen 1 bis 2

Nr.	Luft		H <sub>2</sub> Primär [Nm <sup>3</sup> /h]	H <sub>2</sub> Mantel [Nm <sup>3</sup> /h]	SiCl <sub>4</sub> [l/h]	Belad Me-Dampf [g/Nm <sup>3</sup> ]	Verhältnis		Ström norm [m/sec]	Ström Betrieb [m/sec]
	Primär [Nm <sup>3</sup> /h]	Sekund [Nm <sup>3</sup> /h]					H <sub>2</sub> gamma a [-]	O <sub>2</sub> lambda a [-]		
1	7.00	10.00	2.50	0.30	3.0	440.3	2.16	1.17	21.1	27.7
2	8.00	10.00	2.50	1.00	3.0	400.5	2.16	1.34	17.4	38.3

**Abkürzungen:**

**Luft, Primär** = Primärluft gemischt mit SiCl<sub>4</sub>-Dampf, **Sekund** = Sekundärluft; **Belad Me-Dampf** = Beladung des Luft-Gasgemisches an Metallhalogenid-Dampf SiCl<sub>4</sub>; **Verhältnis H<sub>2</sub> gamma** = Verhältnis von eingespeistem Wasserstoff im Kern (Brenner) zu stöchiometrisch benötigtem Wasserstoff; **Verhältnis O<sub>2</sub> lambda** = Verhältnis von eingespeistem Sauerstoff (der Luft) im Brenner zu stöchiometrisch benötigtem Sauerstoff; **Ström norm** = auf Normbedingungen (273 K, 1 atm) bezogene Gasaustrittsgeschwindigkeit am Brennermund; **Ström Betrieb** = auf Betriebsbedingungen bezogene Austrittsgeschwindigkeit.

**Patentansprüche**

- Pyrogene Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine spezifische Oberfläche von weniger als 90 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt weniger als 60 m<sup>2</sup>/g und eine DBP-Absorption von weniger als 60 Gew.-% ( $\pm$  57,30 ml Dibutylphthalat/100 g) aufweist.
- Verfahren zur Herstellung einer pyrogenen Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Silikonhalogenide und/oder Organosilikonhalogenide verdampft, die Dämpfe mit einem Traggas vermischt, das Gemisch auf Temperaturen deutlich oberhalb des Siedepunktes der Silikonhalogenverbindung, jedoch unter der Zündtemperatur des Gemisches, vorzugsweise zwischen 200 und 400 °C erhitzt, das so erhitze Gemisch mit Wasserstoff mischt, die Gase in einer Flamme miteinander zur Reaktion bringt, anschließend die heißen Abgase und den entstandenen Feststoff abkühlt, die Abgase von dem Feststoff abtrennt und gegebenenfalls an dem Feststoff haltende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.
- Verwendung der pyrogenen Kieselsäure nach Anspruch 1 als Füllstoff in Kautschuk, Silikonkautschuk und Kunststoffen, zur Einstellung der Rheologie in Farben und Lacken, als Träger für Katalysatoren, als hochreiner Rohstoff zur Herstellung von Quarz, als electronic packaging Material, als Grundstoff zur Herstellung hochgefüllter feststoffhaltiger Dispersionen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 1903

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	FR-A-981 110 (SÄUREFABRIK SCHEIZERHALL) * Ansprüche 1-4 * * Seite 2, Zeile 53 - Zeile 36 * * Seite 3, Zeile 53 - Zeile 57 * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 25 * * Seite 4, Zeile 23 - Zeile 47 * ---	2	C01B33/18 C09D7/12 C08K3/36 H01L23/29
A	US-A-5 340 560 (ROHR & AL.) * das ganze Dokument *	1-3	
A	EP-A-0 342 472 (DEGUSSA AG.) * das ganze Dokument *	1,3	
D,A	DE-A-974 793 (DEGUSSA) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. November 1996	Prüfer Rigondaud, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (01.01.92) (P/0102)